



F10000926188

## SUOMI-FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus  
Patent- och registerstyrelsen(B) (11) KUULUTUSJULKAISU  
UTLAGGNINGSSKRIFT

92618

C (15) Patentti julkaisu  
Patent publicat 12 12 1991

(51) Kv.1k.5 - Int.cl.5

D 21H 23/04 // D 21H 17:14, 17:28, 17:74, 21:16

(21) Patenttihakemus - Patentansökning	873177
(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag	20.07.87
(24) Alkupäivä - Löpdag	20.07.87
(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig	23.01.88
(44) Nähtävaksipanon ja kuul.julkaisun pvm. - Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad	31.08.94
(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet	
22.07.86 JP 61-172504 P	

(71) Hakija - Sökande

1. Seiko Kagaku Kogyo Co., Ltd., No. 1-1, Tateishi 1-Chome, Akashi-Shi, Hyogo, Japan, (JP)
2. Hokuetsu Paper Mills., Ltd., No. 5-1, Nishizaoh 3-Chome, Nagaoka-shi, Niigata, Japan, (JP)
3. Nippon Oil Co., Ltd., No. 3-12, Nishi-Shinbashi 1-Chome, Minato-ku, Tokyo, Japan, (JP)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1. Yoshioka, Shigehiko, No. 93-1, Morita, Okubo-Cho, Akashi-Shi, Hyogo, Japan, (JP)
2. Yamada, Hideto, No. 20-13, Takenodai 4-Chome, Nishi-Ku, Kobe-shi, Hyogo, Japan, (JP)
3. Honma, Akira, No. 1-8, Higashi-Shinmachi 2-Chome, Nagaoka-Shi, Niigata, Japan, (JP)
4. Sato, Hisatake, No. 22-12, Nakatehara 1-Chome, Kohoku-Ku, Yokohama-shi, Kanagawa, Japan, (JP)

(74) Asiamies - Ombud: Leitzinger Oy

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

Menetelmä paperin valmistamiseksi  
Förfarande för framställning av papper

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

FI A 803358 (D 21H 3/08), FI C 68283 (D 21H 3/28), DE A 2828384 (D 21H 3/08),  
DE A 2947175 (D 21H 3/08), DE B 1696267 (D 21H 3/62), GB A 2015612 (D 21H 3/08),  
GB B 1601464 (D 21H 3/08), SE B 399919 (D 21H 3/08), SE B 461668 (D 21H 21/16)

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Menetelmä paperin valmistamiseksi käyttämällä substituoitua sukkiini-anhydridiä liimausaineena, jossa vaihteittain valmistetaan massa-suspensiota, joka sisältää (a) substituoitua sukkiini-anhydridin vesi-dispersion, johon on lisätty ja sekoitettu kationista tapiokatärkkelystä, joka sisältää ainakin 0,3 painoprosenttia perustyyppiä ja (b) kolloidista piidioksidia, jolloin muodostetaan paperiarkki parantaen hienokuidun ja täyteaineen pysymistä massasuspensiossa arkinmuodostusvaiheessa ja torjutaan suuressa määrin substituoitua sukkiini-anhydridin liimauskyvyn heikkeneminen lisäämällä kolloidista piidioksidia (b) pidätysapuaaineena, jolloin saadaan aikaan arkkipaperia, jolla on erinomainen liimauskyky. Tällöin kyseinen menetelmä paperin valmistamiseksi alentaa

merkittävästi liimauskustannuksia ja sen lisäksi käyttää tehokkaasti hyväksi hienokuitua ja täyteainetta massa-suspensiossa.

Förfarande för framställning av papper under användning av en substituerad succinanhydrid som ett limämne, i vilket förfarande i steg framställs en massasuspension, som innehåller (a) en vattendispersion av en substituerad succinanhydrid, i vilken tillförts och inblandats en katjonaktiv tapiokastärkelse, som innehåller åtminstone 0,3 viktprocent grundkväve och (b) en kolloidal kiseldioxid, varvid bildas ett pappersark för att förbättra finfibers och fyllnadsmedlets kvarhållning i massasuspensionen under arkbildningsskedet och för att väsentligt undertrycka en minskning av den substituerade succinanhydridens limningseffekt med den som kvarhållningsmedel tillsatta kolloidala kiseldioxiden (b), varvid åstadkommes ett arkpapper med utmärkta limningsegenskaper. Sålunda reducerar ifrågavarande pappersframställningsmetod limningskostnaderna avsevärt och utnyttjar dessutom den fina fibern och fyllnadsmedlet i massasuspensionen.

Menetelmä paperin valmistamiseksi. - Förfarande för framställning av papper.

Esillä olevan keksinnön kohteena on menetelmä paperin valmistamiseksi käyttämällä substituoitua sukkiinianhydridiä liimausaineena, jolloin substituoitua sukkiinianhydridin avulla saavutetaan edullinen liimausteho ja hienokuidun ja täyteaineen runsas kiinnittyminen massasuspensioon.

On olemassa tunnettu menetelmä paperin valmistamiseksi käyttämällä liimausaineena substituoitua sukkiinianhydridiä ja samoin yleisesti tunnetaan menetelmä paperin liimaamiseksi lisäämällä vesipitoista dispersiota massasuspensioon, joka dispersio on valmistettu dispergoimalla substituoitua sukkiinianhydridiä veteen sopivan dispergoivan aineen avulla. Samoin on tunnettua käyttää dispergoivaa ainetta valmistettaessa vesidispersio substituoituilla sukkiinianhydridimenetelmillä käyttämällä kationista tärkkelystä (Japanilainen patenttijulkaisu No. 2305/1964, japanilainen hakemusjulkaisu No. 197397/1978 viralliset lehdet), kationista tai amfolyyttistä synteettistä polymeeriainetta (japanilainen hakemusjulkaisu No. 45730/1983, japanilainen hakemusjulkaisu No. 120897/1983 viralliset lehdet) ja eri pinta-aktiivisia aineita (japanilainen patenttijulkaisu No. 36044/1978, japanilainen hakemusjulkaisu No. 87397/1983, japanilainen hakemusjulkaisu No. 220897/1983, japanilainen hakemusjulkaisu No. 47498/1984, japanilainen hakemusjulkaisu No. 187696/1984, japanilainen hakemusjulkaisu No. 28598/1985 viralliset lehdet).

Toisaalta usein lisätään massasuspensioon pidätysapuainetta hienokuidun ja täyteaineen pitäytymisen parantamiseksi massasuspensioon menetelmässä paperiarkin valmistamiseksi massasuspensiosta. Eräänä yleisenä pidätysapuaineena tunnetaan

esimerkiksi kationiset polymeeriaineet, kuten kationinen tärkkelys, kationinen polyakryyliamidi, polyetyleenimiini, polyamidi-polyamiini jne. Viime aikoina on esitetty menetelmä paperin valmistamiseksi, jolla merkittävästi parannetaan hienokuidun ja täyteaineen pitäytymistä massasuspensioon käyttämällä sekä kationista tärkkelystä että kationista tai amfolyyttistä guarkumia ja kolloidista piidioksidia (japanilainen hakemusjulkaisu No. 51900/1982, japanilainen kansallinen patenttijulkaisu No. 502004/1983 viralliset lehdet).

Esillä olevan keksinnön tekijät ovat tutkineet edullisia menettelytapoja hienokuidun ja täyteaineen pitäytymisen parantamiseksi massasuspensioon, joka on valmistettu lisäämällä kolloidista piidioksidia massasuspensioon arkkia muodostettaessa. On todettu, että kun kolloidinen piidioksidi lisätään massasuspensioon sen jälkeen kun paperi on liimattu lisäämällä substituoidun sukkiinianhydridin vesidispersiota massasuspensioon, hienokuidun ja täyteaineen pitäytyminen massasuspensioon arkkia muodostettaessa paranee huomattavasti, mutta keksinnön tekijät ovat havainneet myös, että valmistuneen paperin liimautuminen osoittautui paljon huonommaksi kuin siinä tapauksessa, että kolloidista piidioksidia ei lisätä. Menetelmässä paperin valmistamiseksi käyttämällä paperin valmistuksen liimausaineen substituotua sukkiinianhydridiä kolloidisen piidioksidin lisäys massasuspension hienokuidun ja täyteaineen pitäytymisen apuaineena aiheuttaa substituoidun sukkiinianhydridin liimaustehon alenemisen. Substituoidun sukkiinianhydridin liimauskyky käytettäessä silloin kun substituoidun sukkiinianhydridin vesidisersion lisäysvaiheet massasuspensioon ja sen jälkeen tapahtuva kolloidisen piidioksidin lisäysvaihe tulevat lähemmäksi toisiaan. Mikäli näiden vaiheiden järjestys vaihdetaan lisättäessä aineita

massasuspensioon, liimauskyvyn aleneminen painuu suhteellisen vähäiseksi, mutta sitä ei saada täysin eliminoiduksi. Muita ongelmia ovat esimerkiksi hienokuidun ja täyteaineen kiinnittymisen heikkeneminen massasuspensioon kolloidista piidioksidia käytettäessä ja massasuspension kuivaksivalumisen huononeminen ja näitä on havaittu esiintyvän silloin kun substituoidun sukkiinianhydridin ja kolloidisen piidioksidin liimauskyvyn heikkeneminen painetaan arvoltaan vähäiseksi.

Esillä olevan keksinnön avulla on saatu aikaan menetelmä paperin valmistamiseksi käyttämällä substituoitua sukkiinianhydridiä liimausaineena ja parantamalla hienokuidun ja täyteaineen pysymistä massasuspensiossa arkinmuodostusvaiheessa lisäämällä kolloidista piidioksidia substituoitua sukkiinianhydridiä olevan liimausaineen sisältävään massasuspensioon, jolloin menetelmässä lisätään substituoidun sukkiinianhydridin muodostama liimausaine lisäämällä substituoidun sukkiinianhydridin muodostamaa vesidispersiota, joka on stabiloitu substituoidun sukkiinianhydridin vesidispersioon lisäämällä ja sekoittamalla kationista tapiokatärkkelystä, joka sisältää ainakin 0,3 painoprosenttia perustyyppiä, eli lisäys suoritetaan ainakin 0,3 painoprosenttia perustyyppiä sisältävän kationisen tapiokatärkkelyksen läsnäollessa. Tällöin esillä olevan keksinnön avulla saadaan vähennetyksi kolloidisella piidioksidilla varustetun substituoidun sukkiinianhydridin liimauskyvyn alenemista ja samoin saadaan eliminoiduksi hienokuidun ja täyteaineen kiinnittymisen huononeminen massasuspensioon käytettäessä kolloidista piidioksidia.

Yllä kuvatun kaltaisessa esillä olevan keksinnön mukaisessa paperinvalmistusmenetelmässä liimausaineena käytettävä substituoitu sukkiinianhydridi voi käyttää kaikkia tunnettuja substituoituja sukkiinianhydridejä liimausaineina. Tarkemmin sanoen käytetään sellaisia substituoituja sukkiinianhydridejä,

jotka sisältävät hydrofoobisen hiilivetyryhmän, jossa on ainakin 8 hiiliatomia ja edullisemmin 12-36 hiiliatomia, kuten alkyyliryhmiä tai alkenyyliiryhmiä jne. Substituoidut sukkiinianhydrit voidaan yleensä valmistaa helposti suorittamalla olefiinien ja maleiinianhydriiden additioreaktio, jolloin kyseeseen tulevat -olefiinit, sisäolefiinit tai niiden seokset, joilla on vastaava määrä hiiliatomeita.

Substituoidun sukkiinianhydridin stabiloimiseksi substituoidun sukkiinianhydridin muodostamaan vesidispersioon käytetty kationinen tapiokatärkkelys on sellainen kationinen tapiokatärkkelys, joka sisältää ainakin 0,3 painoprosenttia yhtä tai useampaa perustyyppityyppiä, jotka on valittu ryhmästä, johon kuuluu primaariset, sekundaariset ja tertiääriset amiiniryhmät ja kvaternääriset ammoniumryhmät. Siinä tapauksessa, että perustyyppi-atomit ovat kvaternaarisen ammoniumryhmän muodostama tyypin atomi, vaikutus on suurin. Vähemmän kuin 0,3 painoprosenttia perustyyppiä sisältävä kationinen tapiokatärkkelys tai ilman tapiokatärkkelystä olevat kationiset tärkkelykset kuten vehnätärkkelyksestä, perunatärkkelyksestä valmistettu kationinen tärkkelys saattaa torjua riittämättömästi kolloidisella piidioksidilla varustetun substituoidun sukkiinianhydridin liimauskyvyn huononemista tai tällainen torjunta jää vallan pois. Kuitenkin kun jonkun muun tyyppisen kationisen tärkkelyksen, kationisen tai amfolyyttisen synteettisen polymeeriatteen tai pinta-aktiivisen aineen muodostavaa dispergoivaa ainetta lisätään substituoidun sukkiinianhydridin vesidispersioon, joka dispergoiva aine sekoittaa ainakin 0,3 painoprosenttia perustyyppiä sisältävän kationisen tapiokatärkkelyksen siihen, kationisen tapiokatärkkelyksen vaikutus ei huonone. Tästä syystä kationinen tapiokatärkkelys ja muu dispergoiva aine voidaan sisällyttää yhdessä substituoidun sukkiinianhydridin vesidispersioon.

Substituoidun sukkiinianhydridin suhde kationiseen tapiokatärkkelykseen substituoidun sukkiinianhydridin vesidisersiassa on 0,5 - 50 paino-osaa ja edullisemmin 1 - 5 paino-osaa kohti yhtä paino-osaa substituotua sukkiinianhydridiä. Sekä substituoidun sukkiinianhydridin että kationisen tapiokatärkkelyksen sisältävässä vesidisersiassa substituoidun sukkiinianhydridin hienot hiukkaset dispergoituvat ja stabiloituvat kationisen tapiokatärkkelyksen vesiliuokseen. Sekä substituoidun sukkiinianhydridin että kationisen tapiokatärkkelyksen sisältävä vesipitoinen dispergoiva aine voidaan helposti valmistaa sekoittamalla substituoidun sukkiinianhydridin tai substituoidun sukkiinianhydridin ja pinta-aktiivisen aineen esiseos vesiliuokseen, johon kationinen tapiokatärkkelys on liuotettu etukäteen ja sekoittamalla ja homogenoimalla seos tarvittaessa.

Esillä olevan keksinnön mukaisessa paperinvalmistusmenetelmässä käytetty kolloidinen piidioksidi sisältää 50 millimikronia tai vähemmän halkaisijaltaan olevia hiukkasia ja edullisemmin 20 millimikronia tai vähemmän, kuten "Snowtex (kauppanimi)" (valmistaja Nissan Chemical Industries, Ltd., Japani), jota myydään markkinoilla kolloidisena piidioksidina, joka sisältää hiukkashalkaisijana 50 millimikronia tai vähemmän ja jota on edullista käyttää.

Esillä olevan keksinnön mukaisessa paperinvalmistusmenetelmässä käytetty massasuspensio sisältää edullisesti 0,03 - 3 painoprosenttia substituotua sukkiinianhydridiä ja 0,01 - 1 painoprosenttia  $\text{SiO}_2$ :n kolloidista piidioksidia ja tavanomaisesti voidaan luonnollisesti käyttää massasuspensiota, johon on lisätty muita yleisiä paperinvalmistuslisäaineita substituoidun sukkiinianhydridin ja kolloidisen piidioksidin lisäksi.

Ylläkuvatulla tavalla järjestetty keksinnön mukainen paperinvalmistusmenetelmä on laajasti sovellettavissa kaikkeen paperinvalmistukseen ja arkinmuodostukseen massasuspensiosta riippumatta massatyypistä ja erityisiä toiminnallisia etuja saadaan aikaan niin kutsutulla neutraalilla tai emäksisellä paperinvalmistusmenetelmällä lisäämällä kalsiumkarbonaattitäyteainetta.

Keksintöä selvitetään tämän jälkeen yksityiskohtaisemmin esittämällä edullisia esimerkkejä keksinnön mukaisesta paperinvalmistusmenetelmästä saavutettujen etujen selostamiseksi.

#### Esimerkki 1

##### 1) Substituoidun sukkiinianhydridin vesidispersion valmistus

2,5 paino-osaa esiseosta, jossa oli 95 painoprosenttia alkenyyliisubstituoitua sukkiinianhydridiä (alkenyyliisubstituoivan ryhmän 15-18 hiiliatomin seos) (käytetään tämän jälkeen termiä "ASA") ja 5 painoprosenttia polyoksietyleeninonyylifenyylietterifosforiesteriä (9 moolia oksietyleeniyksikköä polyoksietyleeniryhmässä) lisättiin 100 paino-osaan vesiliuosta, jossa oli 5 painoprosenttia kationista tapiokatärkkelystä, joka sisälsi 0,31 painoprosenttia kvaternääristä perustyyppiä, saatu seos sijoitettiin homogeeniseen sekoittimeen (malli HV-M, valmistaja Tokushu Kika Kogyo K.K., Japani), sekoitettiin ja emulgoitiin 100 voltilla 2 minuuttia, saatiin emulsio, laimennettiin 2 painoprosentilla kationisen tapiokatärkkelyksen vesiliuosta, joka sisälsi 0,31 painoprosenttia kvaternääristä perustyyppiä ja valmistettiin vesidispersio, joka sisälsi 0,5 painoprosenttia ASA:ta.

##### 2) Paperinvalmistusmenetelmä



0,1 painoprosenttia alumiinisulfaattia (kuivamassapaino, esitetty jäljempänä samalla tavoin) ja 30 painoprosenttia jauhattua kalsiumkarbonaattia lisättiin ja sekoitettiin 1 prosenttiin survotun massan vesisuspensiota (L-BKP; C.S.F: 360 kuutiosenttimetriä), yllä olevassa kohdassa 1) valmistettua substituoidun sukkiinianhydridin vesidispersiota lisättiin ekvivalenttimäärä 0,15 painoprosenttia vesidisersion ASA:ta ja seos sekoitettiin ja dispergoitiin riittävässä määrin. Tämän jälkeen lisättiin 0,1 painoprosenttia (konvertoitu  $\text{SiO}_2$ :lla) kolloidista piidioksidia (Snowtex X, jonka hiukkashalkaisija on 7-9 millimikronia: valmistaja Nissan Chemical Industries, Ltd., Japani) ja valmistettiin paperia tavanomaisella menetelmällä TAPPI-standardin mukaisella koneella valmistamalla manuaalipaperia, jonka paino oli  $80\text{g/m}^2$ .

#### Vertailuesimerkki 1

Toistettiin samat vaiheet kuin esimerkissä 1 jättämällä kuitenkin pois esimerkin 1 kohdassa 2) suoritettu kolloidisen piidioksidin lisäysvaihe ja valmistettiin manuaalipaperia verrattavaksi.

#### Esimerkki 2

Suoritettiin samat vaiheet kuin esimerkissä 1 paitsi että käytettiin kationista tapiokatärkkelystä, joka sisälsi 0,42 painoprosenttia kvaternääristä perustyyppiä sen sijaan että olisi käytetty esimerkin 1 kohdassa 1) esitettyä kationista tapiokatärkkelystä, ja valmistettiin manuaalipaperia.

#### Vertailuesimerkki 2

Samat vaiheet kuin esimerkissä 2 toistettiin paitsi että esimerkissä 2 kolloidisen piidioksidin lisäysvaihe jätettiin

pois ja valmistettiin manuaalipaperia vertailtavaksi.

#### Vertailuesimerkki 3

Suoritettiin samat vaiheet kuin esimerkissä 1 paitsi että käytettiin kationista tapiokatärkkelystä, joka sisälsi 0,22 painoprosenttia kvaternääristä perustyyppiä eikä käytetty esimerkin 1 kohdassa 1) esitettyä kationista tapiokatärkkelystä ja lisäksi jätettiin pois esimerkin 1 kohdassa 2) suoritettu kolloidisen piidioksidin lisäys ja valmistettiin manuaalipaperia vertailtavaksi.

#### Vertailuesimerkki 4

Suoritettiin samat vaiheet kuin esimerkissä 1 paitsi että käytettiin kationista tapiokatärkkelystä, joka sisälsi 0,22 painoprosenttia kvaternääristä perustyyppiä eikä käytetty esimerkin 1 kohdassa 1) esitettyä kationista tapiokatärkkelystä, ja valmistettiin manuaalipaperia vertailtavaksi.

#### Vertailuesimerkki 5

Toistettiin samat vaiheet kuin esimerkissä 1 paitsi että käytettiin kationista perunatärkkelystä, joka sisälsi 0,35 painoprosenttia kvaternääristä perustyyppiä eikä käytetty esimerkin 1 kohdassa 1) esitettyä kationista tapiokatärkkelystä ja lisäksi jätettiin pois esimerkin 1 kohdassa 2) suoritettu kolloidisen piidioksidin lisäys, ja valmistettiin manuaalipaperia vertailtavaksi.

#### Vertailuesimerkki 6

Toistettiin samat vaiheet kuin esimerkissä 1 paitsi että

käytettiin kationista perunatärkkelystä, joka sisälsi 0,35 painoprosenttia kvaternääristä perustyyppiä eikä käytetty esimerkin 1 kohdassa 1) esitettyä kationista tapioka-tärkkelystä, ja valmistettiin manuaalipaperia vertailtavaksi.

#### Vertailuesimerkki 7

Toistettiin samat vaiheet kuin esimerkissä 1 paitsi että käytettiin kationista maissitärkkelystä, joka sisälsi 0,34 painoprosenttia kvaternääristä perustyyppiä eikä käytetty esimerkin 1 kohdassa 1) esitettyä kationista tapiokatärkkelystä ja lisäksi jätettiin pois esimerkin 1 kohdassa 2) suoritettu kolloidisen piidioksidin lisäys, ja valmistettiin manuaalipaperia vertailtavaksi.

#### Vertailuesimerkki 8

Toistettiin samat vaiheet kuin esimerkissä 1 paitsi että käytettiin kationista maissitärkkelystä, joka sisälsi 0,34 painoprosenttia kvaternääristä perustyyppiä eikä käytetty esimerkin 1 kohdassa 1) esitettyä kationista tapiokatärkkelystä, ja valmistettiin manuaalipaperia vertailtavaksi.

#### Vertailuesimerkki 9

Toistettiin samat vaiheet kuin esimerkissä 1 paitsi että käytettiin kationista bataattitärkkelystä, joka sisälsi 0,35 painoprosenttia kvaternääristä perustyyppiä eikä käytetty esimerkin 1 kohdassa 1) esitettyä kationista tapiokatärkkelystä ja lisäksi jätettiin pois esimerkin 1 kohdassa 2) esitetty kolloidisen piidioksidin lisäys, ja valmistettiin manuaalipaperia vertailtavaksi.

Vertailuesimerkki 10

Toistettiin samat vaiheet kuin esimerkissä 1 paitsi että käytettiin kationista bataattitärkkelystä, joka sisälsi 0,35 painoprosenttia kvaternääristä perustyyppiä eikä käytetty esimerkin 1 kohdassa 1) esitettyä kationista tapiokatärkkelystä, ja valmistettiin manuaalipaperia vertailtavaksi.

Taulukossa 1 on luetteloitu ASA:n dispergoitu hiukkashalkaisija ASA vesidispersiossa, valmistetun manuaalipaperin Stöckigt liimausaste (JIS (Japanese Industrial Standards) P-8122 mukaisesti), Stöckigt liimausasteen pysyvyys ja kalsiumkarbonaatin pysyvyys manuaalipaperissa yllämainituissa esimerkeissä ja vertailuesimerkeissä.

Stöckigt liimausasteen pysyvyys saadaan seuraavalla kaavalla kahdenlaisesta massasuspensiosta arkinmuodostuksella valmistettujen manuaalipapereiden Stöckigt liimausasteiden suhteen avulla, jolloin massojen erona on ainoastaan se, onko massasuspensioon lisätty kolloidista piidioksidia vai ei.

(kolloidisella piidioksidilla varustetun

manuaalipaperin liimausaste) X 100

(manuaalipaperin liimausaste ilman  
kolloidista piidioksidia)

ja kalsiumkarbonaatin pysyvyyden manuaalipaperissa saadaan seuraavalla kaavalla

(manuaalipaperin paino) x (p. % tuhkaa manuaalipaperissa)

(CaCO<sub>3</sub>:n paino massasuspensiosta)

$$\frac{1}{0,564} \left( \frac{\text{CaCO}_3}{\text{CaO}} \right) \times 100$$

Taulukko 1

	ASA vesidis- persion dis- pergoitu hiuk- kashalkaisija ( $\mu\text{m}$ )	Stöckigt liimaus- aste (sek.)	Manuaali- paperin liimaus- pysyvyys (%)	$\text{CaCO}_3$ :n pysyvyys (%)
Vert.esim. 1	0,5	32,2		47,9
Esimerkki 1	0,5	25,7	79,8	59,5
Vert.esim. 2	0,5	34,0		48,8
Esimerkki 2	0,5	26,6	78,2	61,2
Vert.esim. 3	0,5	29,5		38,4
Vert.esim. 4	0,5	19,1	64,7	49,5
Vert.esim. 5	1,5	27,7		41,2
Vert.esim. 6	1,5	10,5	37,9	53,3
Vert.esim. 7	1,0	25,4		40,7
Vert.esim. 8	1,0	7,3	28,7	49,8
Vert.esim. 9	1,0	28,1		42,0
Vert.esim. 10	1,0	9,3	33,1	51,5

Varmasti ei vielä ole kyetty päättelemään kolloidisen piidioksidin toimintamekanismia, joka alentaa substituoidun sukkiinianhydridin aikaansaamaa liimausvaikutusta parantaen hienokuidun ja täyteaineen pidättymistä tai pysymistä massasuspensiossa paperinvalmistusmenetelmän arkinmuodostusvaiheessa arkin muodostamiseksi massasuspensiosta. On kuitenkin varmasti todettu, että kun valitaan kationinen tapiokatärkkelys, joka sisältää ainakin 0,3 painoprosenttia perustyyppiä substituoidun sukkiinianhydridin dispergoivana aineena ja tätä tärkkelystä käytetään hyväksi valmistettaessa substituoidun sukkiinianhydridin vesidispersio, yllä mainitun kolloidisen piidioksidin aikaansaama substituoidun sukkiinianhydridin liimauskyvyn alentumisastetta voidaan suuressa määrin torjua ja käytettäessä substituoidun

sukkiinianhydridin vesidispersiota ja apuna kationista tapioka-tärkkelystä dispergoivana aineena vaikuttaa dispergoivalla aineella olevan erinomainen kemiallinen stabiilisuus. Edelleen on todettu, että substituoidun sukkiinianhydridin vesidispersioon dispergoituneet hiukkashalkaisijat käytettäessä apuna kationista tapiokatärkkelystä dispergoivana aineena muodostuvat hienommiksi ja yhdenmukaisemmiksi silloin kun dispergointiolosuhteet noudattavat substituoidun sukkiinianhydridin vesidispersiota käyttämällä apuna jotain muuta kationista tärkkelystä dispergoivana aineena. Tämän oletetaan johtuvan samasta syystä kuin se, että substituoidulla sukkiinianhydridillä kolloidista piidioksidia lisäämällä saatu liimauskvyn alenemisasteen suuri supistaminen tai torjunta, jolloin esillä olevan keksinnön mukaisessa paperin-valmistusmenetelmässä saadaan aikaan tehokas liimausaste käyttämällä substituoidun sukkiinianhydridin vesidispersiota ja apuna kationista tapiokatärkkelystä dispergoivana aineena.

Esillä olevan keksinnön mukaiseen menetelmään paperin valmistamiseksi kuuluu vaihe, jossa valmistetaan massasuspensiota, joka sisältää (a) substituoidun sukkiinianhydridin vesidispersioon, johon lisätään ja sekoitetaan kationista tapiokatärkkelystä, joka sisältää ainakin 0,3 painoprosenttia perustyyppiä ja (b) kolloidista piidioksidia hienokuidun ja täyteaineen pysymisen parantamiseksi massasuspensiossa arkinvalmistusvaiheessa ja jotta saataisiin suuressa määrin torjutuksi se substituoidun sukkiinianhydridin liimauskvyn aleneminen, johon anhydridiin on lisätty kolloidista piidioksidia (b) pidätysapuaineena, jolloin saadaan valmistetuksi arkipaperia, jolla on erinomainen liimauskyky.

Tästä syystä keksinnön mukaisella menetelmällä paperin valmistamiseksi voidaan merkittävästi alentaa liimauskustannuksia ja sen lisäksi käyttää tehokkaasti hyväksi

hienokuitua ja täyteainetta massasuspensiossa ja lisäksi vähentää arkinmuodostusvaiheessa täyteaineen suodattumisesta johtuvaa viirojen kulumista ja lisäksi menetelmällä saadaan parannetuksi arkinmuodostustoimintaa johtuen viirojen kuivumisen paranemisesta ja edelleen voidaan vähentää kuivatuksessa käytettyä energiaa ja saada siten aikaan teollisesti arvokas ratkaisu.

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä paperin valmistamiseksi käyttämällä substituotua sukkiinianhydridiä liimausaineena, jossa massasuspensioon lisätään

(a) substituoidun sukkiinianhydridin vesidispersiota, johon on lisätty ja sekoitettu tärkkelystä, ja

(b) lisätään massasuspensioon kolloidista piidioksidia ja tämän jälkeen muodostetaan arkki massasuspensiosta, t u n n e t t u siitä, että kationinen tärkkelys on tapioka-tärkkelys, joka sisältää ainakin 0,3 paino-% perustyyppiä kvaternäärisenä ammoniumryhmänä.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että substituoidussa sukkiinianhydridissä on hydrofobin hiilivetyryhmä, joka sisältää ainakin 8 hiiliatomia.

3. Patenttivaatimuksen 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että substituoidussa sukkiinianhydridissä on hydrofobin hiilivetyryhmä, joka sisältää 12-36 hiiliatomia.

4. Patenttivaatimuksen 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että hydrofobinen hiilivetyryhmä on alkyyli- tai alkenyyliryhmä.

5. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että substituoidun sukkiinianhydridin suhde substituoidun sukkiinianhydridin vesidispersiossa olevaan kationiseen tapiokatärkkelykseen on 0,5 - 50 paino-osaa kationista tapioka-tärkkelystä 1 paino-osaa substituotua sukkiinianhydridiä kohti.

6. Patenttivaatimuksen 5 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että substituoidun sukkiinianhydridin suhde substituoidun sukkiinianhydridin vesidispersiossa olevaan kationiseen tapiokatärkkelykseen on 1 - 5 paino-osaa kationista tapioka-



tärkkelystä 1 paino-osaa substituotua sukkiinianhydridiä kohti.

7. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kolloidisen piidioksidin hiukkashalkaisija on 50 millimikronia tai vähemmän.

8. Patenttivaatimuksen 7 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kolloidisen piidioksidin hiukkashalkaisija on 20 millimikronia tai vähemmän.

Patentkrav

1. Förfarande för framställning av papper genom att som limmedel använda substituerad suckinanhydrid, i vilket till massasuspension sätts

(a) en vattendispersion av suckinanhydrid, till vilken sätts och blandats stärkelse, och

(b) till massasuspensionen sätts kolloidal kiseldioxid och därefter bildas ett ark av massasuspensionen,

k ä n n e t e c k n a t därav, att den katjoniska stärkelsen är tapiokastärkelse, som innehåller åtminstone 0,3 vikt-% baskväve som en kvaternär ammoniumgrupp.

2. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att i den substituerade suckinanhydriden finns en hydrofob kolvätegrupp, som innehåller åtminstone 8 kolatomer.

3. Förfarande enligt patentkravet 2, k ä n n e t e c k n a t därav, att i den substituerade suckinanhydriden finns en hydrofob kolvätegrupp, som innehåller 12-36 kolatomer.

4. Förfarande enligt patentkravet 2, k ä n n e t e c k n a t därav, att den hydrofoba kolvätegruppen är en alkyl- eller alkenylgrupp.

5. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att den substituerade suckinanhydridens förhållande till den katjoniska tapiokastärkelsen i den substituerade suckinanhydridens vattendispersionen är 0,5 - 50 vikt-delar katjonisk tapiokastärkelse per 1 vikt-del substituerad suckinanhydrid.

6. Förfarande enligt patentkravet 5, k ä n n e t e c k n a t därav, att den substituerade suckinanhydridens förhållande till den katjoniska tapiokastärkelsen i den substituerade suckinanhydridens vattendispersion är 1 - 5 vikt-delar kat-

jonisk tapiokastärkelse per 1 vikt-delar substituerad suckin-anhydrid.

7. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att den kolloida kiseldioxidens partikeldiameter är 50 millimikroner eller mindre.

8. Förfarande enligt patentkravet 7, k ä n n e t e c k n a t därav, att den kolloida kiseldioxidens partikeldiameter är 20 millimikroner eller mindre.